


CHEMISTRY AMPLIFICATION-TYPED POSITIVE ANTICORROSION FILM COMPOSITION**Publication number:** KR20000017485 (A)**Publication date:** 2000-03-25**Inventor(s):** HUSISIMAHIROAKI [JP]; UETANIYASUNORI [JP];
ARAKIGAORU [JP]**Applicant(s):** SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]**Classification:****- International:** **G03F7/004; G03F7/039; G03F7/004; G03F7/039;** (IPC1-7); G03F7/039**- European:** G03F7/004D; G03F7/039**Application number:** KR19990035151 19990824**Priority number(s):** JP19980240143 19980826**Also published as:** EP0982628 (A2) EP0982628 (A3) EP0982628 (B1) US6239231 (B1) TW520463 (B)

more >>

Abstract not available for KR 20000017485 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0982628 (A2)**

A chemical amplifying type positive resist composition, excellent in adhesion to a substrate and good in resist performances and suitable for exposure using a KrF excimer laser, ArF excimer laser, or the like, which comprises a resin having a polymerization unit of 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate and a polymerization unit of a monomer selected from 3-hydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate and (meth)acrylonitrile, and an acid generator is provided.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년04월28일
G03F 7/039 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0574574
	(24) 등록일자	2006년04월21일

(21) 출원번호	10-1999-0035151	(65) 공개번호	10-2000-0017485
(22) 출원일자	1999년08월24일	(43) 공개일자	2000년03월25일

(30) 우선권주장	98-240143	1998년08월26일	일본(JP)
------------	-----------	-------------	--------

(73) 특허권자
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 주오꾸 신카와 2쵸메 27반 1고

(72) 발명자
후지시마히로아키
일본오사카후도요나카시소네히가시마치2-11-7-401

우에타니야스노리
일본오사카후도요나카시소네히가시마치2-10-2-231

아라키가오루
일본교토후교토시후시미쿠히가시하마미나미초670-4-306

(74) 대리인
이병호
김영관
홍동오

심사관 : 이재형

(54) 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물

요약

본 발명은, 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴로니트릴로부터 선택된 단량체 중합 단위를 갖는 수지와 산 발생제를 포함하며, 기판에 대한 부착성이 탁월하고 내식막 성능이 우수하며 KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저 등을 사용하는 노광에 적합한 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물에 관한 것이다.

색인어

화학 증폭형 포지티브 내식막, 기판에 대한 부착성, 해상도, 내식성

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체의 정밀가공에 사용되는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물에 관한 것이다.

내식막 조성물을 사용하는 석판인쇄법은 반도체의 정밀가공에 채택되어 왔다. 석판인쇄법에 있어서, 해상도는 레일리(Rayleigh)의 회절 한계의 식으로 표현되는 바와 같이 원칙적으로 노출 광의 파장 감소에 따라 개선될 수 있다. 파장 436nm의 g-라인, 파장 365nm의 i-라인, 및 파장 248nm의 KrF 엑시머 레이저가 반도체 제조에 사용되는 석판인쇄용 노출 광원으로서 채택된다. 따라서, 노출 광원의 파장은 해마다 더 짧아진다. 파장 193nm의 ArF 엑시머 레이저가 차세대 노출 광원으로서 유망한 것으로 사료된다.

ArF 엑시머 레이저 노광기에 사용되는 렌즈는 기존의 노출 광원용 렌즈에 비해 수명이 더 짧다. 따라서, 석판인쇄법에서 ArF 엑시머 레이저 광에 대한 노출에 소요되는 시간이 짧을수록 바람직하며, 노출 시간을 감소시키기 위해 내식막의 감광성을 높여야한다. 결과적으로, 노광으로 인해 생성되는 산의 촉매 작용을 이용하며 산의 작용에 의해 분해 가능한 그룹을 갖는 수지를 함유하는, 소위 화학 증폭형 내식막이 사용된다.

ArF 엑시머 레이저 노출을 위한 내식막에 사용되는 수지는 내식막의 투광을 보장하도록 방향족 환을 갖지 않으며, 이에 대한 건식 내식성을 부여하도록 지환족 환을 갖는 것이 바람직하다. 문헌에 기술된 바와 같은 각종 수지가 ArF 엑시머 레이저 노출용 내식막에 유용한 수지로 공지되어 있다[참고: Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, pages 387-398(1996) by D.C. Hofer]. 그러나, 기존의 공지된 수지는 현상시 부착성이 불충분함으로 인해 패턴의 박리가 일어나기 쉽다는 문제를 갖는다.

문헌에는, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트의 중합체 또는 공중합체를 수지로서 포함하며, 2-메틸-2-아다만틸이 포지티브형으로서 작용하는 산의 작용에 의해 분해되는 화학 증폭형 내식막을 사용함으로써 고도의 건식 내식성과 해상도 뿐만 아니라 기판에 대한 우수한 부착성을 획득할 수 있다고 보고하고 있다[참고: Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, pages 475-487(1996) by S. Takechi et al., 및 일본 공개특허공보 제(평)9-73173호].

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 수지 성분과 산 발생제를 포함하며, ArF 또는 KrF 등의 엑시머 레이저 석판인쇄법에 적합하고, 감광성 및 해상도와 같은 각종 내식막 성능이 우수하며, 특히 기판에 대한 부착성이 탁월한 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물을 제공하는 것이다.

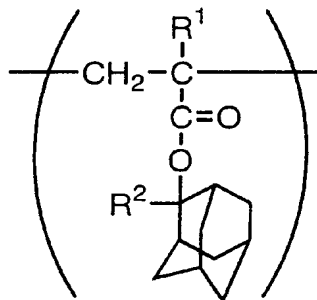
본 발명자들은, 기판에 대한 부착성이, 중합체 단위의 일부로서 부티로락톤 잔기를 갖는 수지를 포함하거나 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위와 말레산 무수물 중합 단위를 갖는 수지를 포함하는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물[이는, 일본 공개특허공보 제(평)10-12406호 및 제(평)10-191559호로서 출원되어 있다]을 사용하여 개선시킬 수 있음을 먼저 발견하였다. 추가의 연구를 수행한 결과, 본 발명자들은, 특정 구조의 아다만탄계 중합 단위와 특정한 고극성 중합 단위를 갖는 수지가 기판에 대한 부착성을 개선시키는 데 효과적임을 발견하였다. 이와 같이, 본 발명이 완성되었다.

발명의 구성 및 작용

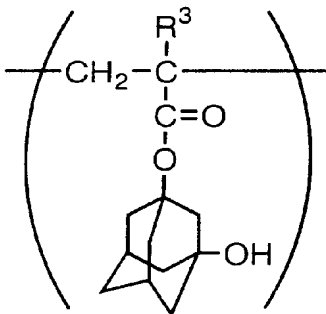
본 발명은 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴로니트릴로부터 선택된 단량체 중합 단위를 갖는 수지(1)와 산 발생제를 포함하는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물을 제공한다.

본원에서 언급되는 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위는 2-알킬-2-아다만틸 아크릴레이트 또는 2-알킬-2-아다만틸 메타크릴레이트를 중합시킴으로서 형성되는 중합체 중의 한 단위를 의미한다. 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위는 3-하이드록시-1-아다만틸 아크릴레이트 또는 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트를 중합시킴으로서 형성되는 중합체 중의 한 단위를 의미한다. 추가로, (메트)아크릴로니트릴 중합 단위는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴의 중합에 의해 형성되는 중합체 중의 한 단위를 의미한다. 이들 단위는 각각 다음 화학식 1 내지 3으로 나타낸다.

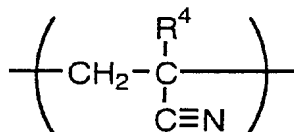
화학식 1



화학식 2



화학식 3



위의 화학식 1 내지 3에서,

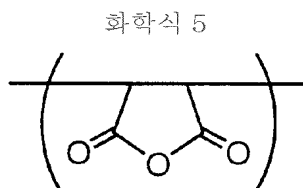
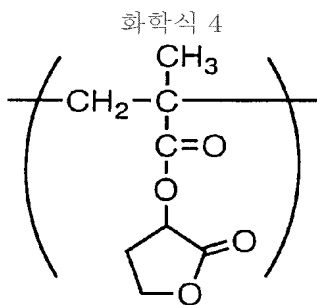
R¹은 수소 또는 메틸이고,

R²는 알킬이고,

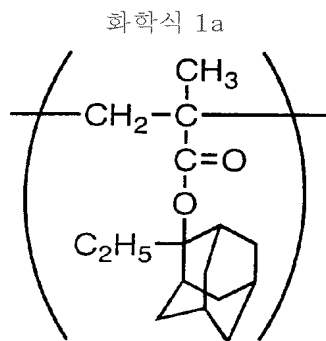
R³은 수소 또는 메틸이고,

R⁴는 수소 또는 메틸이다.

그러므로, 수지(1)은 위의 화학식 1의 단위와, 위의 화학식 2 및 3의 단위 중의 하나 또는 둘 다를 갖는다. 수지(1)은 또한 α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤 중합 단위 또는 말레산 무수물 중합 단위를 가질 수 있다. 본원에서 인용되는 α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤 중합 단위는 α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤의 중합에 의해 형성되는 중합체 중의 한 단위를 의미한다. 말레산 무수물 중합 단위는 말레산 무수물의 중합에 의해 형성되는 중합체 중의 한 단위를 의미한다. 이들 단위는 각각 다음 화학식 4 및 5로 나타낸다.



화학식 1의 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위 중에서, R¹이 메틸이고 R²가 에틸인 중합 단위, 즉 다음 화학식 1a의 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위가 중요하다.



화학식 1a의 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위는 화학식 2의 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위, 화학식 3의 (메트)아크릴로니트릴 중합 단위, 화학식 4의 α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤 중합 단위 및 화학식 5의 말레인 무수물 중합 단위 중에서 선택된 하나 이상의 중합 단위와 배합되어 화학 증폭형 포지티브 내식막에 유용한 수지를 형성할 수 있다. 그러므로, 본 발명은, 또한 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤 및 말레인 무수물로부터 선택되는 단량체 중합 단위를 갖는 수지(2)와 산 발생제를 포함하는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물을 제공한다. 즉, 수지(2)는 화학식 1a의 단위와, 화학식 2, 3, 4 및 5의 단위 중의 하나 이상을 갖는다.

수지(1)은 화학식 1의 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위와, 화학식 2의 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위 및 화학식 3의 (메트)아크릴로니트릴 중합 단위 중의 하나 또는 둘 다를 갖는다. 수지(1)은 화학식 4의 α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤 중합 단위 및/또는 화학식 5의 말레인 무수물 중합 단위를 임의로 가질 수 있다. 그러므로, 수지(1)은 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트와, 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴로니트릴 중의 하나 또는 둘 다, 그리고 임의로 α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤 및/또는 말레인 무수물을 공중합시킴으로써 제조할 수 있다.

이들 단량체 중에서, 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트는 일반적으로 2-알킬-2-아다만탄올 또는 이의 금속염과 아크릴산 할라이드 또는 메타크릴산 할라이드를 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트는 1,3-디브로모아다만탄올을 가수분해하여 1,3-디하이드록시아다만탄올을 제조한 다음, 이를 아크릴산, 메타크릴산 또는 이의 할라이드와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

화학식 1의 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위는 내식막의 투광을 보장하며 아다만탄 환의 존재로 인해 건식 내식성의 개선에 기여한다. 추가로, 상기 단위 중의 2-알킬-2-아다만틸은 산의 작용에 의해 분해되므로, 당해 단위는 내식막 필름의 노광 후 알칼리 용해도의 증진에 기여한다. 화학식 1에서 R^2 는 알킬이다. 상기 알킬의 탄소수는, 예를 들면, 약 1 내지 8이다. 일반적으로, 알킬은 직쇄가 유리하지만, 탄소수가 3 이상인 경우에는 측쇄일 수 있다. R^2 의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 및 n-부틸이다. 이들 예들 중에서, 내식막과 기판 사이의 부착성의 개선 및 해상도의 개선이라는 측면에서, 메틸 또는 에틸, 특히 에틸이 R^2 로서 바람직하다. R^1 이 메틸이고 R^2 가 에틸인 화학식 1의 수지(1)을 포함하는 내식막은 기판에 대한 부착성이 특히 높다.

수지(2)는 화학식 1a의 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위와, 화학식 2의 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위, 화학식 3의 (메트)아크릴로니트릴 중합 단위, 화학식 4의 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위 및 화학식 5의 말레산 무수물 중합 단위로부터 선택되는 하나 이상의 중합 단위를 갖는다. 그러므로, 수지(2)는 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트를 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 및 말레산 무수물로부터 선택된 하나 이상의 단량체들과 공중합시킴으로써 제조할 수 있다.

2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트는 2-에틸-2-아다만탄올 또는 이의 금속염을 메타크릴산 할라이드와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 에틸 리튬은 2-아다만탄올과 반응하여 리튬 2-에틸-2-아다만탄올레이트를 형성한다. 생성된 리튬 2-에틸-2-아다만탄올레이트는 메타크릴산 할라이드와 축합하여 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트를 제공한다.

화학식 2의 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위, 화학식 3의 (메트)아크릴로니트릴 중합 단위, 화학식 4의 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위 및 화학식 5의 말레산 무수물 중합 단위는 극성이 높다. 수지(2)에 이들 중합 단위가 존재하면 수지(2)를 포함하는 내식막의 기판에 대한 부착성이 개선된다. 특히, 화학식 4의 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위는 부착성 개선 효과가 탁월하다. α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위는 화학식 1a의 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위와 병용하는 경우 주목할만한 효과를 나타낸다.

화학식 1의 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위 또한 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위 또는 (메트)아크릴로니트릴 중합 단위와 병용하는 경우 상당한 효과를 나타낸다. 추가로, 상술한 단위 중에서, 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위, (메트)아크릴로니트릴 중합 단위 및 말레산 무수물 중합 단위는 또한 내식막의 건식 내식성의 개선에 기여한다. 한편, 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위와 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위도 내식막의 해상도 개선에 기여한다.

화학 증폭형 포지티브 내식막에 사용되는 수지 자체는 일반적으로 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성이다. 그러나, 함유된 그룹 중의 일부가 산의 작용에 의해 분해되어, 수지가 분해 이후 알칼리 가용성이 된다. 본 발명에서 명시한 수지(1) 또는 (2)에서, 화학식 1의 2-알킬-2-아다만틸 또는 화학식 1a의 2-에틸-2-아다만틸은 산의 작용에 의해 분해한다. 그러므로, 수지(1) 또는 (2)에서 화학식 1 또는 1a의 중합 단위의 존재는 당해 수지를 포함하는 내식막 조성물이 포지티브형으로서 작용하도록 한다. 필요하다면, 당해 수지는 또한 산의 작용에 의해 분해되는 그룹을 갖는 기타 중합 단위를 포함할 수 있다.

산의 작용에 의해 분해되는 기타 중합 단위 중의 그룹의 예는 각종 카복실산 에스테르를 포함한다. 이러한 카복실산 에스테르의 예는 알킬 에스테르[예: 3급-부틸 에스테르], 아세탈형 에스테르[예: 메톡시메틸 에스테르, 에톡시메틸 에스테르, 1-에톡시에틸 에스테르, 1-이소부톡시에틸 에스테르, 1-이소프로폭시에틸 에스테르, 1-에톡시프로필 에스테르, 1-(2-메톡시에톡시)에틸 에스테르, 1-(2-아세톡시에톡시)에틸 에스테르, 1-[2-(1-아다만틸옥시)에톡시]에틸 에스테르, 1-[2-(1-아다만탄카보닐옥시)에톡시]에틸 에스테르, 테트라하이드로-2-푸릴 에스테르 및 테트라하이드로-2-피라닐 에스테르] 및 지환족 에스테르[예: 이소보르닐 에스테르]를 포함한다. 상기 카복실산 에스테르를 갖는 단위를 포함하는 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 예는 아크릴계 단량체[예: 메타크릴레이트 및 아크릴레이트], 카복실산 에스테르 그룹이 지환족 단량체에 결합된 것[예: 노르보르넨 카복실레이트, 트리사이클로데센 카복실레이트 및 테트라사이클로데센 카복실레이트]을 포함한다.

수지(1) 또는 (2)는 바람직하게는 산의 작용에 의해 분해되는 그룹을 갖는 중합 단위를 통상 30 내지 80몰% 범위의 양으로 함유하지만, 이의 바람직한 함량은 패턴 형성 노광용 방사선의 종류와 산의 작용에 의해 분해되는 그룹의 종류에 따라 바뀔 수 있다.

화학식 1의 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위[이의 예로서 화학식 1a의 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위를 들 수 있다]의 함량은, 수지의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 20몰% 이상이다. 화학식 1의 중합 단위와 산의 작용에 의해 분해되는 그룹을 갖는 기타 중합 단위의 총량은 위에서 언급한 바와 같이, 수지의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 30 내지 80몰%이다. 보다 바람직하게는, 화학식 1a의 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위의 양은 20몰% 이상이고, 화학식 1의 중합 단위의 총량은, 수지의 총량을 기준으로 하여, 30 내지 80몰%이다.

화학식 2의 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위, 화학식 3의 (메트)아크릴로니트릴 중합 단위, 화학식 4의 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위 및 화학식 5의 말레산 무수물 중합 단위의 총량은, 수지(1) 또는 (2) 중의 20 내지 70몰% 범위의 양이 바람직하다. 수지(1)에서, 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위 및/또는 (메트)아크릴로니트릴 중합 단위의 총량은 바람직하게는 20몰% 이상이다. α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위 및/또는 말레산 무수물 중합 단위가 임의로 도입되는 경우, 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위, (메트)아크릴로니트릴 중합 단위, α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위 및 말레산 무수물 중합 단위의 총량은 바람직하게는 70몰% 이하이다. 수지(1) 및 (2)는 유리 카복실산 그룹을 갖는 중합 단위와 같은 기타 중합 단위를 본 발명의 효과가 손상받지 않는 범위로 함유할 수 있다.

본 발명의 내식막 조성물에서 또 다른 성분인 산 발생제는 당해 산 발생제 자체 또는 이를 포함하는 내식막 조성물이 광 또는 전자 비임과 같은 방사선 조사에 의해 분해되어 산을 발생시킨다. 산 발생제로부터 발생된 산은 내식막 조성물 중의 수지에 작용하여 당해 수지에 존재하며 산의 작용에 의해 분해되는 그룹을 분해한다. 이러한 산 발생제의 예는 오늄염, 유기 할로겐, 설펜 및 설포네이트를 포함한다. 특정하게는, 다음 화합물들이 언급될 수 있다:

디페닐요오도늄 트리플루오로메탄설포네이트,

4-메톡시페닐페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트,

4-메톡시페닐페닐요오도늄 트리플루오로메탄설포네이트,

비스(4-3급-부틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트,

비스(4-3급-부틸페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트,

비스(4-3급-부틸페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트,

비스(4-3급-부틸페닐)요오도늄 트리플루오로메탄설포네이트,

트리페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트,

트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트,

트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트,

4-메톡시페닐디페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트,

4-메톡시페닐디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트,

p-톨릴디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트,

p-톨릴디페닐설포늄 퍼플루오로옥탄설포네이트,

2,4,6-트리메틸페닐디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트,

4-3급-부틸페닐디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트,

4-페닐티오페닐디페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트,

4-페닐티오페닐디페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트,
 1-(2-나프토일메틸)티올라늄 헥사플루오로안티모네이트,
 1-(2-나프토일메틸)티올라늄 트리플루오로메탄설포네이트,
 4-하이드록시-1-나프틸디메틸설포늄 헥사플루오로안티모네이트,
 4-하이드록시-1-나프틸디메틸설포늄 트리플루오로메탄설포네이트,
 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(4-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(4-메톡시-1-나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(벤조[d][1,3]디옥솔란-5-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(4-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(3,4,5-트리메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(3,4-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(2,4-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(2-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(4-부톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 2-(4-펜틸옥시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진,
 1-벤조일-1-페닐메틸 p-톨루엔설포네이트[일명, 벤조인토실레이트],
 2-벤조일-2-하이드록시-2-페닐에틸 p-톨루엔설포네이트[일명, α-메틸올벤조인토실레이트],
 1,2,3-벤젠트리일 트리스메탄설포네이트,
 2,6-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트,
 2-니트로벤질 p-톨루엔설포네이트,
 4-니트로벤질 p-톨루엔설포네이트,
 디페닐 디설펜,
 디-p-톨릴 디설펜,

비스(페닐설폰닐)디아조메탄,

비스(4-클로로페닐설폰닐)디아조메탄,

비스(p-톨릴설폰닐)디아조메탄,

비스(4-3급-부틸페닐설폰닐)디아조메탄,

비스(2,4-크실릴설폰닐)디아조메탄,

비스(사이클로헥실설폰닐)디아조메탄,

(벤조일)(페닐설폰닐)디아조메탄,

N-(페닐설폰닐옥시)석신이미드,

N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)석신이미드,

N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)프탈이미드,

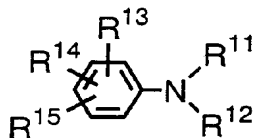
N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)-5-노르보르넨-2,3-디카복시이미드,

N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)나프탈이미드 및

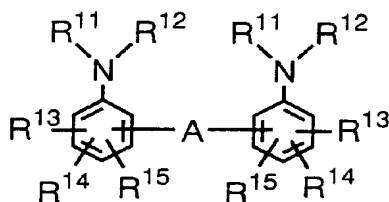
N-(10-캄포르설폰닐옥시)나프탈이미드 등.

일반적으로, 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물에 있어서, 노광 후 방치에 따르는 산의 불활성으로부터 기인하는 성능 저하는 염기성 화합물, 특히 염기성 질소 함유 유기 화합물(예: 아민)을 급냉제로서 첨가함으로써 감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명에서는 이러한 염기성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 급냉제로서 사용되는 염기성 화합물의 예는 다음 화학식 6a 내지 6i의 화합물을 포함한다:

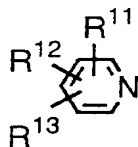
화학식 6a



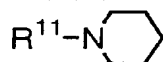
화학식 6b



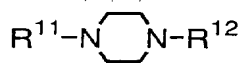
화학식 6c



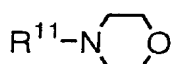
화학식 6d



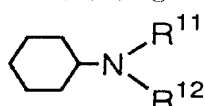
화학식 6e



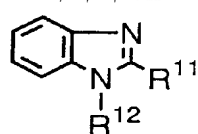
화학식 6f



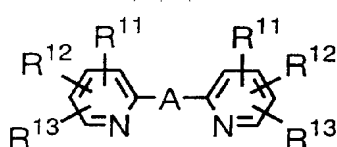
화학식 6g



화학식 6h



화학식 6i



위의 화학식 6a 내지 6i에서,

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 수소이거나, 하이드록실 그룹에 의해 임의로 치환될 수 있는 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 알콕시이고,

A는 알킬렌, 카보닐 또는 이미노이다.

본원에서 R^{11} 내지 R^{15} 로 나타내지는 알킬 및 알콕시의 탄소수는 각각 약 1 내지 6이고, 사이클로알킬의 탄소수는 약 5 내지 10이며, 아릴의 탄소수는 약 6 내지 10이다. A로 나타내지는 알킬렌의 탄소수는 약 1 내지 6이고, 이는 직쇄 또는 측쇄일 수 있다.

본 발명의 내식막 조성물은 바람직하게는, 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로 하여, 수지 80 내지 99.9중량% 및 산 발생제 0.1 내지 20중량%를 함유한다. 염기성 화합물이 급냉제로서 사용되는 경우, 이를, 내식막 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로 하여, 0.0001 내지 0.1중량% 범위의 양으로 함유한다. 당해 조성물은 또한, 필요한 경우, 감광화제, 용해 억제제, 기타 수지, 계면활성제, 안정화제 및 염료와 같은 각종 첨가제를 소량으로 함유할 수 있다.

본 발명의 내식막 조성물을 용매 속에 용해하여 내식막 용액을 제조하고, 이를 실리콘 와이퍼와 같은 기판에 도포한다. 본원에서 사용되는 용매는 각각의 성분을 용해하는 것일 수 있으며, 적합한 건조 속도를 가지고, 용매의 증발 후 균일하고 매끄러운 도막을 제공하며, 당 분야에 통상적으로 사용되는 것일 수 있다. 이의 예는 글리콜 에테르 에스테르[예: 에틸셀로솔브 아세테이트, 메틸셀로솔브 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트], 에테르[예: 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르], 에스테르[예: 에틸 락테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트 및 에틸 피루베이트], 케톤[예: 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 2-헵타논 및 사이클로헥산] 및 사이클릭 에테르[예: γ -부티로락톤]를 포함한다. 이들 용매는 단독으로 또는 둘 이상의 배합물로서 사용될 수 있다.

기관에 도포되어 건조된 내식막 필름은 패턴 형성을 위해 노광 처리한다. 이어서, 보호용 탈블록킹 반응을 촉진시키기 위해 열처리를 수행한 후, 알칼리 현상제에 의한 현상을 수행한다. 본원에서 사용되는 알칼리 현상제는 당 분야에서 사용되는 각종 알칼리 수용액일 수 있다. 테트라메틸암모늄하이드록사이드 또는 (2-하이드록시에틸)트리메틸암모늄하이드록사이드(일명: 콜린 하이드록사이드)의 수용액이 일반적으로 사용된다.

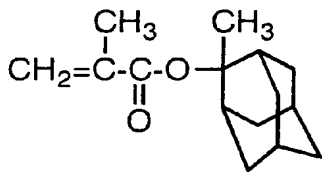
실시예

본 발명은 실시예에 의해 보다 상세하게 기술될 수 있으나, 이러한 실시예가 본 발명의 요지를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다. 실시예의 모든 부는 별도의 언급이 없는 한 중량 기준이다. 중량 평균 분자량은 기준 물질로서 폴리스티렌을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피로부터 측정된 값이다.

단량체 합성 실시예 1(2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트의 합성)

2-메틸-2-아다만탄올 83.1g 및 트리에틸아민 101g을 충전하고, 여기에 메틸 이소부틸 케톤 200g을 가하여 용액을 제조하였다. 이어서, 메타크릴산 클로라이드 78.4g(2-메틸-2-아다만탄올에 대하여 1.5몰배)를 적가한 다음 실온에서 10시간 동안 교반하였다. 여과한 후, 유기 층을 중탄산나트륨 수용액 5중량%로 세척한 다음, 물로 2회 세척하였다. 유기 층을 농축한 다음, 감압하에 증류시켜 다음 화학식 7의 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트를 75%의 수율로 수득하였다.

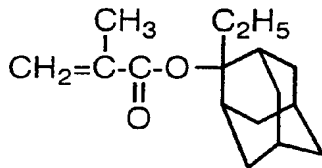
화학식 7



단량체 합성 실시예 2(2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트의 합성)

디에틸 에테르 50g을 2-아다만탄올 31.1g에 가하여 용액을 제조하였다. 이어서, 에틸 리튬을 1.14몰/l의 농도로 함유하는 디에틸 에테르 용액 200ml를 용액의 온도가 10℃를 초과하지 않도록 유지되는 속도로 적가하였다. 이와 같이 수득된 용액을 0℃에서 2시간 동안 교반한 후 메타크릴산 클로라이드 26.2g(2-아다만탄올에 대해 1.2몰배)를 온도가 10℃를 초과하지 않도록 유지되는 속도로 적가하였다. 적가를 완결한 후, 생성된 용액을 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 이어서, 침착된 무기 염을 여과에 의해 분리하고, 유기 층을 중탄산나트륨 수용액 5중량%로 세척한 다음, 물로 2회 세척하였다. 유기 층을 농축한 다음, 감압하에 증류시켜 다음 화학식 8의 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트를 60%의 수율로 수득하였다.

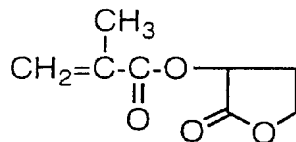
화학식 8



단량체 합성 실시예 3(α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤의 합성)

α-브로모-γ-부티로락톤 100g 및 메타크릴산 104.4g(α-브로모-γ-부티로락톤에 대해 2.0몰배)을 충전하고, 여기에 메틸 이소부틸 케톤을 α-브로모-γ-부티로락톤에 대해 3중량배의 양으로 가하여 용액을 제조하였다. 이어서, 트리에틸아민 183.6g(α-브로모-γ-부티로락톤에 대해 3.0몰배)를 여기에 적가한 다음, 약 10시간 동안 실온에서 교반하였다. 여과한 후, 유기 층을 중탄산나트륨 수용액 5중량%로 세척한 다음, 물로 2회 세척하였다. 유기 층을 농축하여 다음 화학식 9의 α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤을 85%의 수율로 수득하였다.

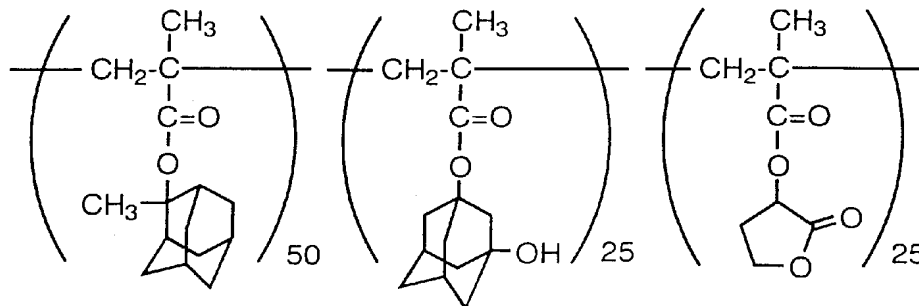
화학식 9



수지 합성 실시예 1(수지 A의 합성)

2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤을 각각 5 : 2.5 : 2.5 (20.0g : 10.1g : 7.8g)의 몰비로 충전하였다. 이어서, 메틸 이소부틸 케톤을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2중량배의 양으로 가하여 용액을 제조하였다. 개시제로서, 아조비스이소부티로니트릴을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2몰%의 양으로 가한 다음, 약 8시간 동안 85℃에서 가열하였다. 이어서, 반응 용액을 다량의 헵탄에 부어서 침전물을 형성시키는 조작을 3회 반복하여, 용액을 정제하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 25 : 25인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 4500인 다음 화학식 10의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 A로 지칭하였다.

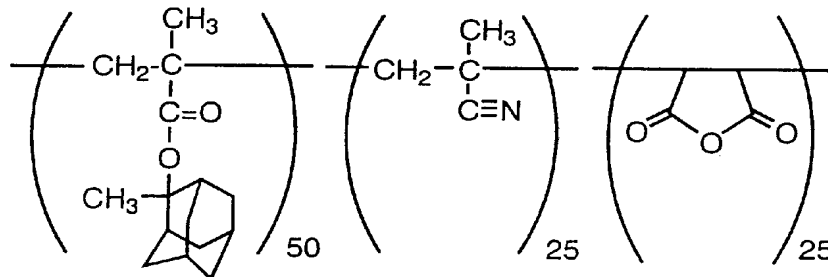
화학식 10



수지 합성 실시예 2(수지 B의 합성)

2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 말레산 무수물을 각각 5 : 2.5 : 2.5 (20.0g : 3.1g : 4.5g)의 몰비로 충전하였다. 이어서, 테트라하이드로푸란을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2중량배의 양으로 가하여 용액을 제조하였다. 개시제로서, 아조비스이소부티로니트릴을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2몰%의 양으로 가한 다음, 약 12시간 동안 60℃에서 가열하였다. 이어서, 반응 용액을 다량의 헵탄에 부어서 침전물을 형성시키는 조작을 3회 반복하여, 용액을 정제하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 25 : 25인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 8,000인 다음 화학식 11의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 B로 지칭하였다.

화학식 11



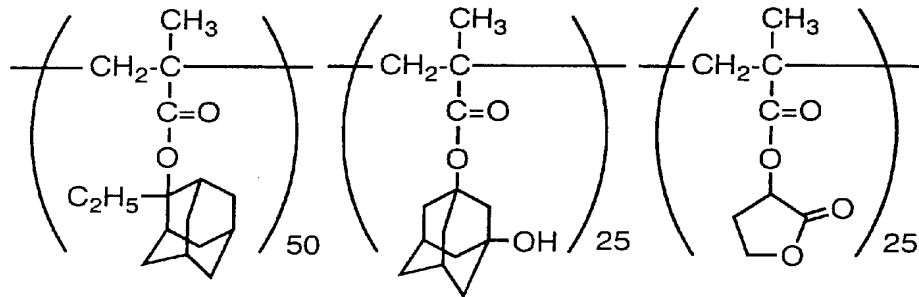
수지 합성 실시예 2-2

유사하게는, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤을 공중합시켜 각각의 중합 단위를 갖는 삼원공중합체를 수득하였다.

수지 합성 실시예 3(수지 C의 합성)

수지 합성 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 대신 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤을 각각 5 : 2.5 : 2.5 (20.0g : 9.5g : 7.3g)의 몰비로 사용하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 25 : 25인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 9,200인 다음 화학식 12의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 C로 지칭하였다.

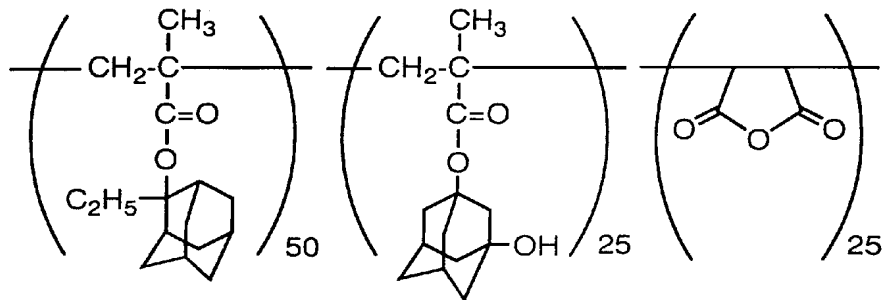
화학식 12



수지 합성 실시예 4(수지 D의 합성)

수지 합성 실시예 2와 동일한 공정을 수행하되, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 말레산 무수물 대신 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 말레산 무수물을 각각 5 : 2.5 : 2.5 (20.0g : 9.5g : 4.2g)의 몰비로 사용하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 25 : 25인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 17,000인 다음 화학식 13의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 D로 지칭하였다.

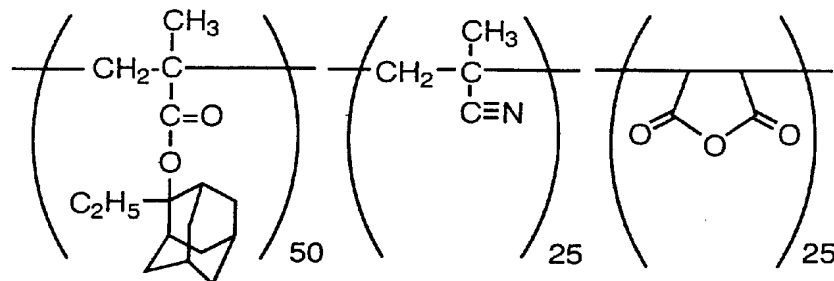
화학식 13



수지 합성 실시예 5(수지 E의 합성)

수지 합성 실시예 2와 동일한 공정을 수행하되, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 말레산 무수물 대신 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 말레산 무수물을 각각 5 : 2.5 : 2.5 (20.0g : 2.9g : 4.2g)의 몰비로 사용하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 25 : 25인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 3,400인 다음 화학식 14의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 E로 지칭하였다.

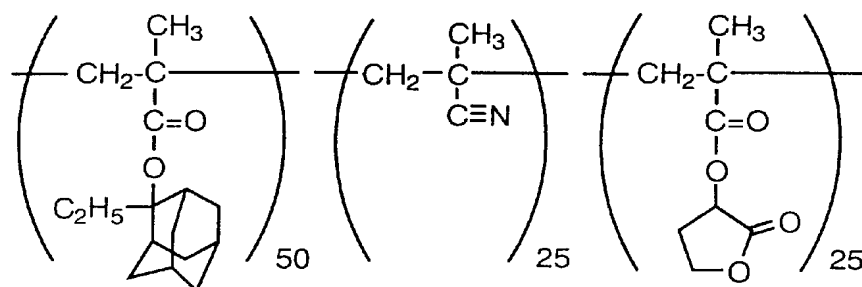
화학식 14



수지 합성 실시예 6(수지 F의 합성)

수지 합성 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 대신 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤을 각각 5 : 2.5 : 2.5 (20.0g : 2.9g : 7.3g)의 몰비로 사용하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 25 : 25인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 6,000인 다음 화학식 15의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 F로 지칭하였다.

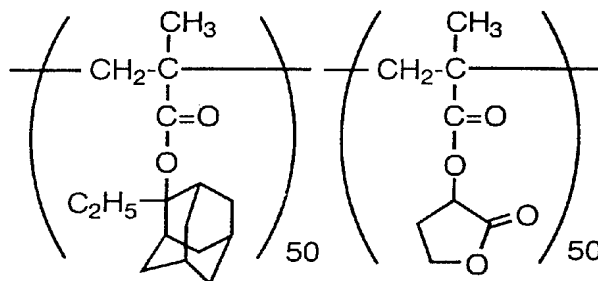
화학식 15



수지 합성 실시예 7 (수지 G의 합성)

수지 합성 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 대신 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤을 각각 5 : 5 (40.0g : 29.3g)의 몰비로 사용하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 50인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 5,600인 다음 화학식 16의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 G로 지칭하였다.

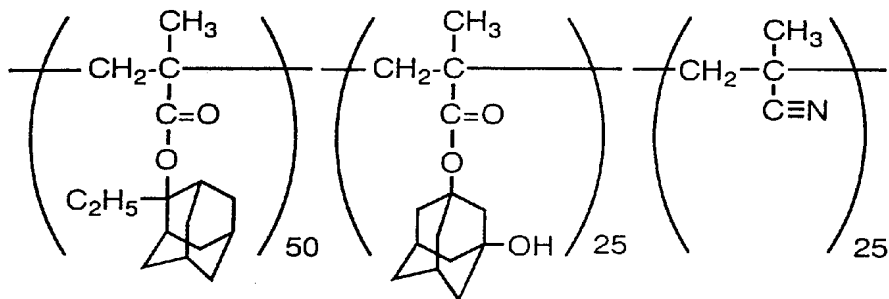
화학식 16



수지 합성 실시예 8(수지 H의 합성)

2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 메타크릴로니트릴을 각각 5 : 2.5 : 2.5 (20.0g : 9.5g : 2.9g)의 몰비로 충전하였다. 이어서, 테트라하이드로푸란을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2중량배의 양으로 가하여 용액을 제조하였다. 개시제로서, 아조비스이소부티로니트릴을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2몰%의 양으로 가한 다음, 약 12시간 동안 65℃에서 가열하였다. 이어서, 반응 용액을 다량의 헵탄에 부어서 침전물을 형성시키는 조작을 3회 반복하여, 용액을 정제하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 25 : 25인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 14,000인 다음 화학식 17의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 H로 지칭하였다.

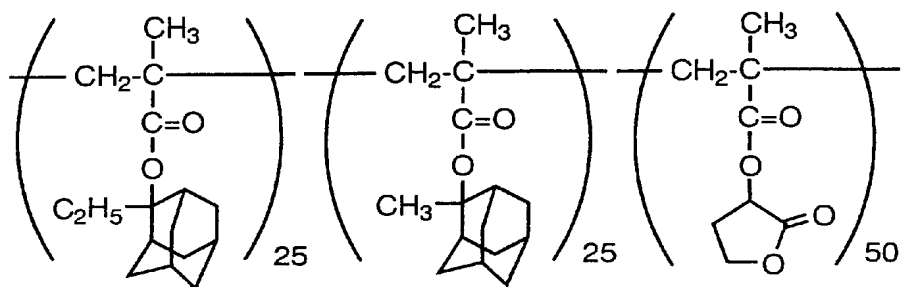
화학식 17



수지 합성 실시예 9(수지 I의 합성)

2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤을 각각 2.5 : 2.5 : 5 (10.6g : 10.0g : 15.6g)의 몰비로 충전하였다. 이어서, 메틸 이소부틸 케톤을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2중량배의 양으로 가하여 용액을 제조하였다. 개시제로서, 아조비스이소부티로니트릴을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2몰%의 양으로 가한 다음, 약 6시간 동안 85℃에서 가열하였다. 이어서, 반응 용액을 다량의 헵탄에 부어서 침전물을 형성시키는 조작을 3회 반복하여, 용액을 정제하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 25 : 25 : 50인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 9,000인 다음 화학식 18의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 I로 지칭하였다.

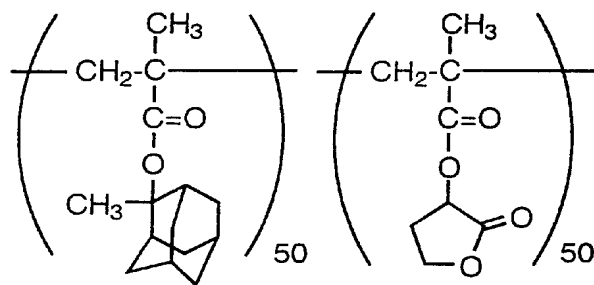
화학식 18



수지 합성 실시예 10(비교용 수지 X의 합성)

수지 합성 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 대신 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤을 각각 5 : 5 (15.0g : 11.7g)의 몰비로 사용하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 50인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 10,000인 다음 화학식 19의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 X로 지칭하였다.

화학식 19

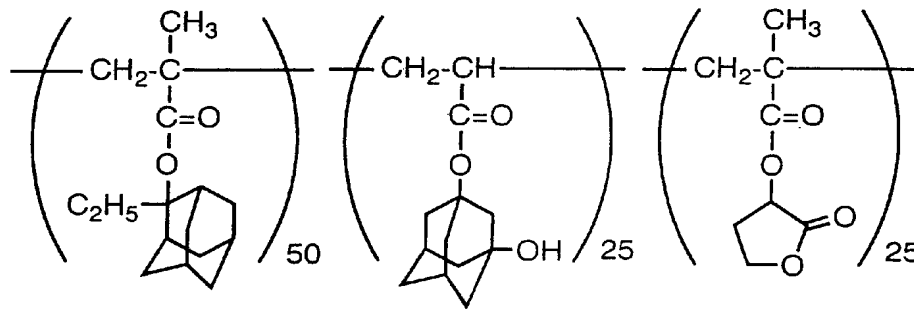


수지 합성 실시예 11(수지 J의 합성)

2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤을 각각 5.0 : 2.5 : 2.5 (20.0g : 8.9g : 6.8g)의 몰비로 충전하였다. 이어서, 메틸 이소부틸 케톤을, 단량체의 총량을 기준

으로 하여, 2중량배의 양으로 가하여 용액을 제조하였다. 개시제로서, 아조비스이소부티로니트릴을, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 2몰%의 양으로 가한 다음, 약 5시간 동안 85℃에서 가열하였다. 이어서, 반응 용액을 다량의 헵탄에 부어서 침전물을 형성시키는 조작을 3회 반복하여, 용액을 정제하였다. 결과적으로, 각 단위의 몰비가 50 : 25 : 25인 조성을 지니며 중량 평균 분자량이 약 7,500인 다음 화학식 20의 공중합체가 수득되었다. 생성된 공중합체를 수지 J로 지칭하였다.

화학식 20



실시예 1 및 2

수지 D 또는 E 10부, 산 발생제로서의 p-톨릴디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트("MDS-205", 제조원: 미도리 케미칼 가부시키가이샤) 0.2부 및 급냉제로서의 2,6-디이소프로필아닐린 0.015부를 2-헵탄에 45부 중에 용해시켰다. 생성된 용액을 불소 수지로 제조되었으며 기공 직경이 0.2μm인 필터를 통해 여과하여 내식막 용액을 제조하였다. 이와 같이 제조된 내식막 용액을 헥사메틸실라잔으로 23℃에서 20초 동안 처리한 실리콘 웨이퍼(물의 접촉각 50°) 및 유기 반사방지막이 피복된 실리콘 웨이퍼에 도포하여 건조후 막 두께가 0.5μm가 되도록 하였다. 유기 반사방지막은 215℃에서 60초 동안의 베이킹 조건하에 "DUV-42"[제조원: Brewer Co.]를 570Å의 두께로 도포하여 형성시켰다. 내식막 용액의 도포 후 120℃에서 60초 동안 직접 열판 위에서 예비 베이킹 처리를 수행하였다.

내식막 필름이 이와 같이 위에 형성되어 있는 웨이퍼를 선(line)과 공간(space) 패턴을 통해 노광시키며, 이때 방사량은 KrF 엑시머 스텝퍼["NSR 2205 EX12B", 제조원: Nikon Corp., NA = 0.55, σ = 0.8]를 사용하여 단계적으로 변화시켰다. 선과 공간 패턴의 노출은 두 종류의 레티클(마스크), 어두운 배경 패턴의 레티클과 밝은 배경 패턴의 레티클을 사용하여 수행하였다. 본원에서 언급되는 어두운 배경 패턴의 레티클에서, 내식막 패턴의 공간 부분만이 유리 표면으로 제조되는 반면, 기타 모든 부분은 크롬 표면으로 제조되었다. 따라서, 선과 공간 패턴의 전체 둘레는 노출 및 현상 후 내식막층으로서 남아서 패턴을 제공한다. 밝은 배경 패턴의 레티클에서, 외부 프레임이 크롬 표면으로 제조된 패턴이 형성되는 반면, 내식막 패턴의 선 부분은 프레임 내부의 기재로서 유리 표면을 사용하면서 크롬층으로 제조되었다. 따라서, 선과 공간 패턴 둘레의 내식막 층이 제거되고, 외부 프레임에 상응하는 내식막층은 노광 및 현상 후 남아서 패턴을 제공한다. 노광 후, 표 1에 제시한 온도에서 60초 동안 열판 위에서 노광 후 베이킹(PEB) 처리를 수행하였다. 추가로, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액 2.38중량%로 60초 동안 패들 현상을 수행하였다. 유기 반사방지막 기판 위에 제공되는 내식막 필름으로부터 수득한 패턴을 주사 전자 현미경에 의해 관찰하여 다음 방법에 따라 유효 감광도와 해상도를 측정하였다.

유효 감광도: 어두운 배경 패턴의 레티클이 사용되는 경우와 밝은 배경 패턴 레티클이 사용되는 경우, 0.3μm 선과 공간 패턴이 1:1로 형성되는 방사량에 의해 나타내었다.

해상도: 어두운 배경 패턴의 레티클이 사용되는 경우와 밝은 배경 패턴의 레티클이 사용되는 경우, 유효 감광도의 방사량에서 분리되는 선과 공간 패턴의 최소 치수에 의해 나타내었다.

유기 반사방지막이 제공되지 않은 기판 상의 패턴을 부착성에 대해 평가하였다. 즉, 유기 반사방지막을 갖지 않은 기판 위에 형성되는 내식막 필름을 상술한 유기 반사방지막 위에 수득되는 유효 감광도에서 노광시켰다. 이어서, 현상 후 패턴을 주사 전자 현미경에 의해 관찰하였다. 밝은 배경 패턴의 외부 프레임에 상응하는 내식막 필름이 레티클의 패턴으로서 남아 있는 경우, 기판에 대한 부착성은 "○"으로 나타내었다. 외부 프레임에 상응하는 내식막 필름의 일부만이 박리되어 칩이 되는 경우, 기판에 대한 부착성은 "×"로 나타내었다. 앞의 결과는 사용되는 각각의 수지의 종류와 함께 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시에 번호	수지	PEB	유효 감광도(mj/cm ²)		해상도(μm)		부착성
			어두운 배경	밝은 배경	어두운 배경	밝은 배경	
1	D	120℃	22	22	0.22	0.21	○
2	E	100℃	46	44	0.19	0.18	○

실시에 3 내지 8 및 비교실시에 1 및 2

실시에 1과 동일한 방식으로 내식막 용액을 제조하되, 수지 E를 표 2에 나타난 바와 같은 수지(이는, 말레산 무수물 단위를 함유하지 않는다) 10부로 대체하고, 용매를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 47.5부 및 γ-부티로락톤 2.5부의 혼합 용매로 변화시켰다. 이들 내식막 용액을 사용하여 실시예 1의 과정을 기본적으로 반복하지만, 유기 반사방지막이 다음에 기술되는 바와 같이 형성되며 표 2에 나타난 바와 같은 온도에서 PEB를 수행하였다. 실시예 3, 5 및 6과 비교실시에 1에 대해, 실시예 1 및 2에서와 같이 215℃에서 60초 동안의 베이킹 조건하에서 "DUV-42"[제조원: Brewer Co.]를 570Å의 두께로 도포하였다. 실시예 4, 7 및 8과 비교실시에 2에 대해, 215℃에서 60초 동안의 베이킹 조건하에서 "DUV-30-16"[제조원: Brewer Co.]를 1600Å의 두께로 도포하였다. 수득된 결과를 사용된 수지의 종류와 함께 표 2에 나타내었다. "×"로 나타난 일부 패턴에 있어서, 선과 공간의 패턴이 명백하게 박리되었다.

[표 2]

실시에 번호	수지	반사방지막	PEB	유효 감광도(mj/cm ²)		해상도(μm)		부착성
				어두운 배경	밝은 배경	어두운 배경	밝은 배경	
3	A	DUV-42	120℃	38	36	0.24	0.21	○
4	C	DUV-30-16	120℃	20	20	0.22	0.21	○
5	F	DUV-42	100℃	42	44	0.22	0.18	○
6	G	DUV-42	80℃	24	24	0.20	0.20	○
7	H	DUV-30-16	120℃	32	30	0.21	0.19	○
8	I	DUV-30-16	110℃	22	22	0.22	0.21	○
비교 실시에 1	X	DUV-42	120℃	26	28	0.24	0.21	×
비교 실시에 2	X	DUV-30-16	120℃	26	24	0.24	0.21	×

표 1 및 2에서 나타난 바와 같이, 본 발명에서 명시되는 바와 같은 수지를 사용하는 내식막은 현상시 패턴의 박리가 발생되지 않으며, 기판에 대한 부착성이 탁월하다. 해상도 또한 우수하다. 특히, 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 단위를 갖는 수지를 사용하는 실시예 1, 2 및 4 내지 8의 내식막은 비교실시에의 내식막에 비해 해상도가 개선되었다. 본 발명의 내식막은 건식 내식성이 우수하면서도, 감광도가 크게 불량해지지 않는다.

실시에 9 내지 11과 비교실시에 3

표 3에 나타난 수지 10부, 산 발생제로서의 p-톨릴디페닐설포늄 퍼플루오로옥탄설포네이트 0.2부 및 급냉제로서의 2,6-디이소프로필아닐린 0.0075부를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 57부 및 γ-부티로락톤 3부의 혼합 용매 중에 용해시켰다. 생성된 용액을 불소 수지로 제조되었으며 기공 직경이 0.2μm인 필터를 통해 여과하여 내식막 용액을 제조하였다. 이와 같이 제조된 내식막 용액을, 유기 반사방지막이 도포된 실리콘 웨이퍼에 도포하여, 건조후 막 두께가 0.39μm이 되도록 하였다. 유기 반사방지막은 215℃에서 60초 동안의 베이킹 조건하에 "DUV-30-16"[제조원: Brewer Co.]를 1600Å의 두께로 도포함으로써 형성하였다. 내식막 용액의 도포 후 표 3에 나타난 바와 같은 온도에서 60초 동안 직접 열판 위에서 예비 베이킹 처리를 수행하였다.

내식막 필름이 이와 같이 위에 형성되어 있는 웨이퍼를 선과 공간 패턴을 통해 노광시키며, 이때 방사량은 ArF 엑시머 스텝퍼["NSR ArF", 제조원: Nikon Corp., NA = 0.55, σ = 0.6]를 사용하여 단계적으로 변화시켰다. 노광 후, 표 1에 나타

낸 바와 같은 온도에서 60초 동안 열판 위에서 노광 후 베이킹(PEB) 처리를 수행하였다. 추가로, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액 2.38중량%로 60초 동안 패들 현상을 수행하였다. 현상 후 밝은 배경 패턴을 주사 전자 현미경에 의해 관찰하여 다음 방법에 따라 유효 감광도와 해상도를 측정하였다.

유효 감광도: 0.18 μ m 선과 공간 패턴이 1:1로 형성되는 방사량에 의해 나타내었다.

해상도: 유효 감광도의 방사량에서 분리되는 선과 공간 패턴의 최소 치수에 의해 나타내었다.

[표 3]

실시예 번호	수지	예비 베이킹 온도	노광 후 베이킹 온도	유효 감광도 (mJ/cm ²)	해상도 (μ m)
9	J	130℃	115℃	25	0.15
10	C	130℃	130℃	21	0.15
11	A	150℃	140℃	24	0.15
비교 실시예 3	X	130℃	130℃	32	0.16

표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 명시된 수지를 사용하는 내식막은 비교 실시예 3의 내식막에 비해 감광도 및 해상도가 뛰어나다. 본 발명의 내식막 조성물은 ArF 엑시머 레이저 노광기를 사용하여 노광을 수행하는 경우에도 내식막으로서 탁월한 성능을 나타낸다.

발명의 효과

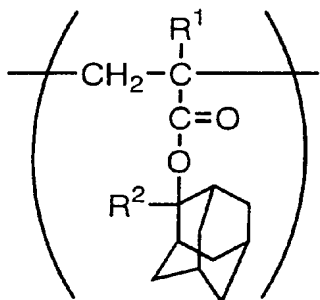
본 발명의 화학 중폭형 포지티브 내식막 조성물은 기판에 대한 부착성이 탁월하고, 건식 내식성, 감광도 및 해상도와 같은 내식막 성능이 우수하다. 따라서, 당해 조성물은 KrF 엑시머 레이저 및 ArF 엑시머 레이저 등을 사용하는 노광에 적합하며, 이로써 고성능 내식막 패턴이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 1의 중합 단위와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴로니트릴로부터 선택된 단량체 중합 단위를 갖는 수지(1)와 산 발생제를 포함하는 화학 중폭형 포지티브 내식막 조성물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R¹은 수소 또는 메틸이고,

R²는 알킬이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 수지(1)이, 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 30 내지 80몰%와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴로니트릴과의 혼합물 20 내지 70몰%를 포함하는 단량체들을 공중합시킴으로써 수득되는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 수지(1)이 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위 및 말레산 무수물 중합 단위로부터 선택된 하나 이상의 중합 단위를 추가로 갖는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 수지(1)이, 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 30 내지 80몰%와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 및 말레산 무수물의 혼합물 20 내지 70몰%를 포함하는 단량체들을 공중합시킴으로써 수득되는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 5.

제3항에 있어서, 수지(1)이 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위, 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위 및 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위를 갖는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, R^1 이 메틸이고 R^2 가 에틸인 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 7.

2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 및 말레산 무수물로부터 선택된 단량체 중합 단위를 갖는 수지(2)와 산 발생제를 포함하는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 수지(2)가, 2-에틸-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 30 내지 80몰%와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 및 말레산 무수물의 혼합물 20 내지 70몰%를 포함하는 단량체들을 공중합시킴으로써 수득되는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 9.

제7항에 있어서, 수지(2)가 2-에틸-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위를 갖는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 10.

제7항에 있어서, 수지(2)가 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위와 α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 중합 단위를 갖는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

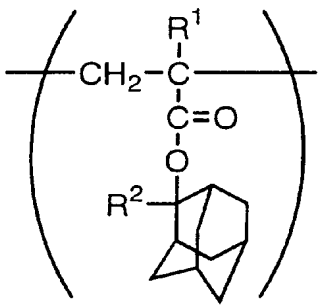
청구항 11.

제10항에 있어서, 수지(2)가 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트 중합 단위를 추가로 갖는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 12.

제7항에 있어서, 수지(2)가 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중합 단위를 제외한 다음 화학식 1의 중합 단위를 추가로 갖는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R¹은 수소 또는 메틸이고,

R²는 알킬이다.

청구항 13.

제12항에 있어서, 수지(2)가, 2-알킬-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트[여기서, 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트가 존재하고, 이의 양은 20몰% 이상이다] 30 내지 80몰%와 3-하이드록시-1-아다만틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, α -메타크릴로일옥시- γ -부티로락톤 및 말레산 무수물의 혼합물 20 내지 70몰%를 포함하는 단량체들을 공중합시킴으로써 수득되는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.

청구항 14.

제1항 또는 제7항에 있어서, 급냉제로서의 아민을 추가로 포함하는 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물.